

DOPING METHOD OF GROUP IIB - VIA SEMICON- CONDUCTOR, TRANSISTOR CONSTITUTED OF DOPED IIB - VIA SEMICONDUCTOR

Publication number: JP4234136

Publication date: 1992-08-21

Inventor: PARK ROBERT M (US); DEPUYDT JAMES M (US);
CHENG HWA (US); HAASE MICHAEL A (US)

Applicant: MINNESOTA MINING & MFG (US); UNIV FLORIDA
(US)

Classification:

- international: C30B23/02; H01L21/363; H01L33/00; H01S5/00;
H01S5/042; H01S5/30; C30B23/02; H01L21/02;
H01L33/00; H01S5/00; H01S5/00; (IPC1-7):
H01L21/363; H01L33/00; H01S3/18

- european: C30B23/02; H01L21/363; H01L33/00C4C3;
H01L33/00G4B

Application number: JP19910212195 19910823

Priority number(s): US19900573428 19900824

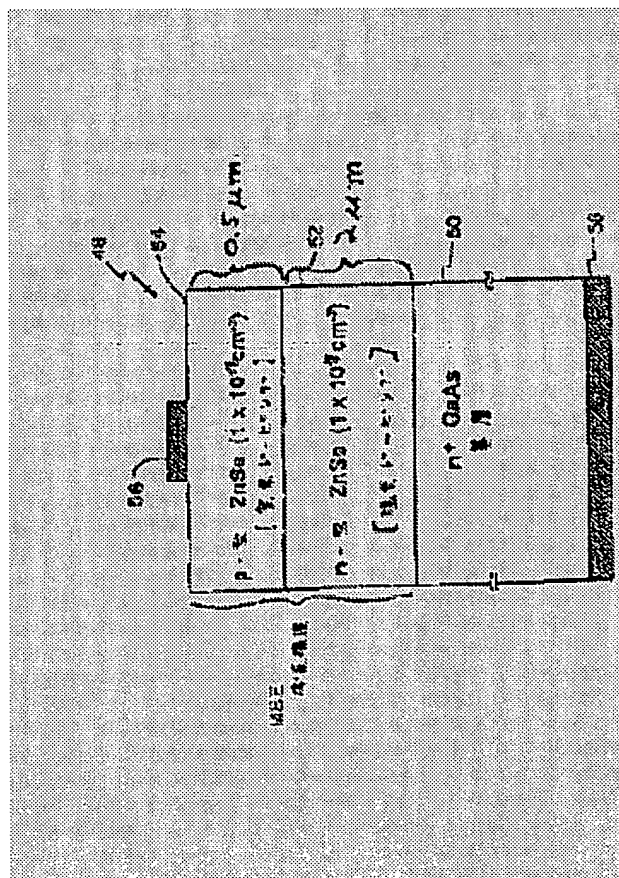
Also published as:

EP0475606 (A2)
US5574296 (A1)
US5248631 (A1)
EP0475606 (A3)
DE69133443T (T)

Report a data error he

Abstract of JP4234136

PURPOSE: To provide a method for doping a IIB-VIa compd. semiconductor into a p-type so as to obtain a high acceptor pure concn. using a free group of O-free group belonging to a Va element such as N, and provide a electromagnetic radiation transducer formed, utilizing the doping method. **CONSTITUTION:** The doping method comprises steps of setting an n-type GaAs base layer 50 in a molecular epitaxy chamber, growing a ZnSe layer 52 on the base layer 50, growing a ZnSe layer 54 belonging to the IIB-VIa group on the ZnSe layer 52, and injecting an N free group into the molecular epitaxy chamber in the step of forming the ZeSe layer 54 to dope this layer 54 into a p-type.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3078611号

(P3078611)

(45) 発行日 平成12年 8 月21日 (2000. 8. 21)

(24) 登録日 平成12年 6 月16日 (2000. 6. 16)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 L 21/363

33/00

識別記号

F I

H 0 1 L 21/363

33/00

D

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平3-212195

(22) 出願日 平成 3 年 8 月23日 (1991. 8. 23)

(65) 公開番号 特開平4-234136

(43) 公開日 平成 4 年 8 月21日 (1992. 8. 21)

審査請求日 平成 6 年 8 月30日 (1994. 8. 30)

(31) 優先権主張番号 5 7 3 4 2 8

(32) 優先日 平成 2 年 8 月24日 (1990. 8. 24)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

前置審査

(73) 特許権者 590000422

ミネソタ マイニング アンド マニュ
ファクチャリング カンパニー

アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
1000, セント ポール, スリーエム セ
ンター

(73) 特許権者 591184345

ユニバーシティ・オブ・フロリダ
UNIVERSITY OF FLOR
IDA

アメリカ合衆国32611フロリダ州ゲイン
ズビル, グリントナー・ホール223番

(74) 代理人 100079245

弁理士 伊藤 晃 (外 1 名)

審査官 酒井 英夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 I I B - V I A 族半導体層を含む発光半導体デバイス

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 P N 接合を含む発光半導体デバイスであ
って、

第1接点と、

この第1接点に電気的に接続された p 型導電性の I I B
- V I A 族化合物半導体層であって、分子線エピタキシ
ヤル成長において原子状の窒素遊離基を用いて p 型にド
ーピングされており、ドナー準位からアクセプタ準位へ
の遷移によるものが優勢である低温フォトルミネッセ
ンススペクトルを有しており、正味のアクセプタ濃度が $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ よりも大きく、電気的固有抵抗が $15 \Omega \cdot \text{cm}$ よりも小さい、p 型 I I B - V I A 族化合物半導体層と、
この p 型 I I B - V I A 族化合物半導体層に機能的に連
結された n 型層と、

この n 型層に電気的に接続された第 2 接点と、

2

を備える、発光半導体デバイス。

【請求項 2】 上記 p 型の I I B - V I A 族化合物半導
体層が亜鉛およびセレンを含む、請求項 1 記載の発光半
導体デバイス。

【請求項 3】 P N 接合を含む発光半導体デバイスであ
って、

第1接点と、

この第1接点に電気的に接続された p 型導電性の I I B
- V I A 族化合物半導体層であって、分子線エピタキシ
ヤル成長において原子状の窒素遊離基を用いて p 型にド
ーピングされており、正味のアクセプタ濃度が $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ よりも大きく、アクセプタに対するドナーのドーピ
ング効率 (N_D/N_A) が約 0. 8 以下であって、電気的固有
抵抗が $15 \Omega \cdot \text{cm}$ よりも小さい、p 型 I I B - V I A 族化
合物半導体層と、

このp型IIB-VIA族化合物半導体層に機能的に連結されたn型層と、

このn型層に電氣的に接続された第2接点と、
を備える、発光半導体デバイス。

【請求項4】 上記p型のIIB-VIA族化合物半導体層が亜鉛およびセレンを含む、請求項3記載の発光半導体デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、元素周期表のIIB-VIA族に属する半導体の分子線エピタキシャル成長時におけるドーピングに関し、特に、VA族元素に属する遊離基又は酸素遊離基をもってIIB-VIA族に属する半導体をドーピングすることに関する。

【0002】

【従来の技術】分子線配向成長、すなわち分子線エピタキシーは、堆積過程である。そこでは、1つの薄膜を基板上に堆積させるのに原子線又は分子線が使用される。かつて、この分子線エピタキシー又は他の堆積過程を利用してIIB-VIA族に属する半導体をVA族元素でドーピングする試みがなされたが、その試みは成功しなかった。一般的に、これらの過程を通して形成された構造の正味のアクセプタ濃度が低過ぎたため、通常の使用には向かなかったのである。

【0003】発光ダイオードや半導体レーザは、通信装置、記録装置、又はディスプレイ装置等、種々の電子装置又は光電子装置に使用されている。近年使用されている殆どの発光ダイオード及びすべての半導体レーザは、電磁スペクトルの赤外線領域又は赤部領域にある光線を発する。しかし、波長の短い光線を発する発光ダイオードやレーザダイオードがあればなお好ましい。ブルーやグリーンの光線を発する発光ダイオードやレーザは、全色ディスプレイには欠かすことのできないものである。これらの発光ダイオードやレーザは、光記録装置における記録性能を向上させ、水面下における通信手段を改善し、また合成樹脂ファイバーを利用した地域内通信網にも利用されるであろう。ブルーやグリーンの光線を発するレーザダイオードはまだ存在していない。また、SiCやGaN等の短波長光線を発する発光ダイオードは、高価でありかつ不効率である。

【0004】IIB-VIA族半導体は、可視光線を放射させるのにふさわしい半導体である。なぜなら、それらのバンドギャップ(禁止帯の幅)エネルギーは、可視スペクトル部を包含しており、また、それらの放射効率は高いからである。発光ダイオード及びレーザを製造するには、n型材料と共にp型材料も必要である。不都合なことに、広いバンドギャップを有するIIB-VIA族半導体をp型ドーピングするのは大変に困難である。しかし、ZnTeは、p型ドーピングされることのできる例外的な化合物として良く知られている。

【0005】近年、広いバンドギャップを有するIIB-VIA族に属する物質を分子線エピタキシーによってp型ドーピングすることにおいて、幾らかの前進が見られるようになってきた[これについては、たとえば、デビュイット氏、ハーセ氏、チャン氏、ポッツ氏によって寄稿された1989年9月11日発行の“アプライド フィジクス(1103~1105頁)”、及び、アキモト氏、ミヤジマ氏、モリ氏によって寄稿された1989年4月4日発行の“ジャーナル アプライド フィジクス(L531~534頁)”に記載されている(J. M. DePuydt, M. A. Haase, H. Cheng and J. E. Potts, Appl. Phys. Lett. 55 (11), 11 September 1989, p. 1103~1105; K. Akimoto, T. Miyajima, and Y. Mori, Jpn. Journ. Appl. Phys. 28(4), 4 April 1989, p. L531~534)]。しかしながら、そのようにして得られたアクセプタの純濃度は低いため、効率の良い発光デバイスを作るには適切ではない。さらに、その純物質に加えることによってn型またはp型が形成されるところの微量の不純物、すなわちドーパントを添加するのは、他の理由により好ましいことではない。IIB-VIA族半導体をp型ドーピングするのに好適な不純物は、VA族に属する元素(N, P, As, 及びSb)である。しかし、VA族元素によりドーピングを果たそうとしたかつての試みによって、十分に濃縮されたこれらの不純物を分子線エピタキシーにて取り込むのが困難であること[これについては、パーク氏、マー氏、及びサランスキー氏によって寄稿された1985年7月15日発行の“ジャーナル アプライド フィジクス(1047~1049頁)”に記載されている(R. M. Park, H. A. Mar, and N. M. Salansky, J. Appl. Phys. 58(2), 15 July 1985, p. 1047~1049)]、また、結晶成長時にかなりの損傷が結晶に与えられること[これについては、ミツユ氏、オオカワ氏、及びヤマザキ氏によって寄稿された1986年11月17日発行の“アプライド フィジクス(1348~1350頁)”に記載されている(T. Mitsuyu, K. Ohkawa, and O. Yamazaki, Appl. Phys. Lett. 49(20), 17 November 1986, p. 1348~1350)]が示されている。

【0006】結晶成長時に置換アクセプタ不純物をZnSeエピタキシー層に取り込む試みにおいては、つい最近までに報告された成功例のほとんどが、分子線エピタキシャル成長時におけるリチウムドーピングに関するものであった[これについては、ハーセ氏、チャン氏、デビュイット氏、及びポッツ氏によって寄稿された1990年発行の“ジャーナル アプライド フィジクス”に記載されている(M. A. Haase, H. Cheng, J. M. Depuydt, and J. E. Potts, J. Appl. Phys., 67, 448 (1990))]。しかしな

がら、以下に述べる2つの主たる問題によって、リチウム(Li)を、ZnSeエピタクシー層に取り込まれるべきドーパントとして実際に使用することには無理がある。その一つは、リチウム ドーピングにおける正味のアクセプタ濃度の上限は、約 $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ であると考えられているからである。リチウム濃度が高い程、強い補償が生じてZnSeの抵抗が高くなる[これについては、ハーセ氏、チャン氏、デビュイット氏、及びポッツ氏によって寄稿された1990年発行の“アプライドフィジクス”に記載されている(M. A. Haase, H. Cheng, J. M. Depuydt, and J. E. Potts, J. Appl. Phys., 67, 448 (1990))]。他の一つは、リチウム(Li)不純物は、約275°C以上の温度においては、ZnSe内で不安定になるからである。もしデバイスの加工工程において当該不純物を275°C以上に加熱しなければならないときには、後者の問題が自ずと発生する。同数の電子を有する不純物である酸素を、分子線エピタキシャル成長により成長せしめられるZnSe層におけるドーパントとして使用する場合には、p型作用が観察されることも報告されている[これについては、アキモト氏、ミヤジマ氏、及びモリ氏によって寄稿された1989年発行の“ジャパン ジャーナル アプライド フィジクス”に記載されている(K. Akimoto, T. Miyajima, and Y. Mori, Jpn. J. Appl. Phys., 28, L531(1989))]。しかしながら、ZnSe:O層におけるアクセプタ純濃度は低いようである。これまでに報告された最大アクセプタ純濃度は、 $1.2 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ である[これについては、アキモト氏、ミヤジマ氏、及びモリ氏によって寄稿された1989年発行の“ジャパン ジャーナル アプライド フィジクス”に記載されている(K. Akimoto, T. Miyajima, and Y. Mori, Jpn. J. Appl. Phys., 28, L531(1989))]。窒素もまた、ZnSe層におけるp型ドーパント元素の候補として注目されている。たとえば、(NH₃を使用して)窒素ドーピングされ、有機金属蒸気相エピタキシャル成長により成長せしめられ、格子状に形成されたZnS_{0.05}Se_{0.95}/GaAsエピタクシー層における正孔濃度は約 $7 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ であることが、スエムネ氏その他により[これについては、スエムネ氏、ヤマダ氏、マサト氏、カンダ氏、カン氏、及びヤマニシ氏によって寄稿された1988年発行の“ジャパン ジャーナル アプライド フィジクス”に記載されている(I. Suemune, K. Yamada, H. Masato, T. Kanda, Y. Kan, and M. Yamanishi, Jpn. J. Appl. Phys., 27, L2195(1988))]、繰り返し測定されている。公知技術によるZnSe層は、高い抵抗性を有している。なぜなら、非補償窒素不純物が、結晶成長時にごく低濃度でしか取り込まれないからである。

【0007】

【発明の要旨】上記課題を解決するために本発明によれば、II B-VI A族半導体をVA族又は酸素遊離基によってドーピングする方法並びにデバイスが提供される。これにより、 $5 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ 以上の正味のアクセプタ濃度と、 $15 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の固有抵抗を実現している。(II B族元素には、Zn, Cd, Hgが、VI A族元素には、O, S, Se, Teが、また、VA族元素には、N, P, As, Sbが含まれる。) さらに、 N_b / N_a の割合は、0.8と等しいか又はそれ以下となっている。つまり、ドーピング効率が非常に高いのである。本発明では分子線エピタキシャル成長を利用するが、そこでは遊離基の源である遊離基源が、分子線エピタクシー室に導入される。

【0008】本発明は、重導性を有するp型のII B-VI A族半導体薄膜を遊離基源を使用して形成することを一つの目的としている。これらの薄膜は、発光ダイオードや光検知器等のpn接合デバイスの製造に使用することができる。

【0009】本発明は、p型のZnSeを形成するために遊離基源を使用することを他の目的としている。このp型のZnSeは、発光ダイオードやレーザダイオード等のpn接合デバイスの製造に使用することができる。

【0010】本発明は、p型の2成分又は3成分II B-VI A族半導体を形成するために遊離基源を使用することをさらなる他の目的としている。この半導体の中には、Zn_{1-x}Cd_xSe、ZnSe_{1-x}TeX、ZnS_xSe_{1-x}、ZnS_{1-x}TeX、及び、Zn_{1-x}Cd_xSが含まれる。なお、Xの範囲は $0 \leq X \leq 1$ である。

【0011】本発明により、窒素、りん、ひ素、アンチモン等のVA族に属する元素や酸素を、遊離基源を使用してII B-VI A族半導体に取り込む技術も提供される。

【0012】本発明に係るさらなる他の目的は、ZnSeをNドーピングするために、遊離基源を使用することである。

【0013】本発明に係るさらなる他の目的は、ZnSeをOドーピングするために、遊離基源を使用することである。

【0014】本発明により、分子線エピタキシャル成長技術を用いて重導性を有するp型II B-VI A族半導体薄膜を形成することができる。

【0015】本発明により、II B-VI A族半導体をドーピングする方法が提供される。その方法は、II B族元素を分子線エピタクシー室に注入するステップと、VI A族元素を分子線エピタクシー室に注入するステップと、遊離基を分子線エピタクシー室に注入するステップと、遊離基によってドーピングすることによりII B-VI A族半導体層を成長させる各ステップから構成される。

【0016】本発明によって、第1接点と、約0.8と等しいか又はそれよりも小さい N_b / N_a を有し電氣的に第1接点に接続されたp型ZnSe層と、p型ZnSe層上に堆積したn型層であってp型ZnSe層と接合することによ

りpn接合を形成するところのn型層と、電氣的にn型層に接続された第2接点とから構成される電磁放射線トランスデューサも提供される。

【0017】本発明によって、電磁放射線トランスデューサを製作する方法が提供される。この方法は、n型基層を分子線エピタクシー室に配置するステップと、該n型基層上でn型半導体層を成長させるステップと、該n型半導体層上でII B-VI A族に属する半導体層を成長させるステップと、II B-VI A族半導体層を成長させるステップにおいて遊離基源を分子線エピタクシー室内に注入することによってそのII B-VI A族半導体層をp型ドーピングする各ステップから構成される。

【0018】本発明によって、電磁放射線トランスデューサを製作する方法が提供される。その方法は、p型基層を分子線エピタクシー室に配置するステップと、そのp型基層上でII B-VI A族に属する半導体層を成長させるステップと、II B-VI A族半導体層を成長させるステップにおいて遊離基源を分子線エピタクシー室内に注入することによってそのII B-VI A族半導体層をp型ドーピングするステップと、そのII B-VI A族半導体層上でn型半導体層を成長させる各ステップから構成される。

【0019】また、本発明によって、p型ZnSeを形成する方法が提供される。その方法は、Znを分子線エピタクシー室に注入するステップと、Seを分子線エピタクシー室に注入するステップと、遊離基源を分子線エピタクシー室内に注入するステップと、その分子線エピタクシー室内でp型ZnSe層を成長させる各ステップから構成される。

【0020】本発明によって、第1面と第2面とを有するn型GaAs基層と、該n型GaAs基層の第1面に電氣的に接続された第1接点と、n型GaAs基層の第2面上に堆積された第2面と第1面とを有するn型ZnSe層であって該層の第1面がn型GaAs基層の第2面と接合するようなZnSe層と、n型ZnSe層の第2面上に約0.8と等しいか又はそれ以下の N_A/N_A を有して堆積された第2面と第1面とを有するp型ZnSe層であって該層の第1面がn型ZnSe層の第2面と接合するようなZnSe層と、p型ZnSe層の第2面に電氣的に接続された第2接点とから構成された電磁放射線トランスデューサが提供される。

【0021】また、本発明によって、第1面と第2面とを有するp型GaAs基層と、該GaAs基層の第1面に電氣的に接続された第1接点と、p型GaAs基層の第2面上に約0.8と等しいか又はそれよりも低い N_A/N_A を有して堆積された第2面と第1面とを有するp型ZnSe層であって該ZnSe層の第1面がp型GaAs基層の第2面と接合するようなZnSe層と、p型ZnSe層の第2面上に堆積された第2面と第1面とを有するn型ZnSe層であって該ZnSe層の第1面がp型ZnSe層の第2面と接合するようなZnSe層と、n型ZnSe層の第2面と電

氣的に接続される第2接点とから構成された電磁放射線トランスデューサが提供される。

【0022】

【実施例】以下に、本発明の実施例を図1～9に従って詳細に説明する。

【0023】本発明においては、遊離基源によって形成された原子状のドーパントビーム(原子状になった窒素又は酸素)を使用して分子線エピタキシャル成長時にZnSeをドーピングする。このエピタキシャル成長によって、p型のZnSeの薄膜が形成される。13.52MHzの周波数の電磁出力が遊離基源のRFプラズマ放電室に与えられると、遊離基源室内において超高純度のガス源から原子状の添加種が発生する。直径が約0.3mmの穴を18個有する拡散プレートを使用し、各穴を利用して、遊離基源と分子エピタクシー室と分離した。原子状の添加種の発生量は、RFプラズマ放電室に与えられるRF出力のレベル、および同室内の圧力によって制御される。拡散プレートの開口を通して分子エピタクシー室内に発散する原子状の添加種は、ZnSeの分子エピタキシャル成長時にドーパントとして使用される。

【0024】本発明に係る一実施例において、ZnSeの薄膜は、実質的に[001]結晶軸方位の面に垂直なベクトルを有して、良く磨かれたGaAs表面上で成長せしめられる。上記目的に使用されるGaAs基板、又はGaAsエピタクシー層は、数多くの製造業者から入手できる。GaAs基板は、たとえば、兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1-1の住友電気工業株式会社から、また、GaAs分子線エピタクシー層は、マサチューセッツ州ベッドフォードパトリオッツパークのスパイアコーポレーション(Spire Corporation, Patriots Park, Bedford, Massachusetts, 01730)から入手できる。ZnSeを成長させる目的でGaAs基板を分子線エピタクシー装置に装荷する前に、該基板は、トリクロロエタン、アセトン、イソプロパノールで脱脂され、脱イオン水で洗浄された後に高純度窒素ガスで乾燥せしめられる。脱脂された基板は、6割が硫酸であり、1割が過酸化水素であり、1割が脱イオン水からなる溶液中で数分間(2～5分間)、化学的にエッチングされる。その基板は、脱イオン水で洗浄され、高純度窒素ガスにより乾燥せしめられる。脱脂され、化学的にエッチングされたGaAs基板は、その後、高純度の溶融インジウムをハンダとして用いてモリブデンの試料塊に取り付けられる。この基板アセンブリは、直ちに分子線エピタクシー室に装荷される。GaAs基板は、超高真空成長装置内で約1～5分の間、約610°Cに加熱される。これにより、もとあった酸化物を脱着せしめ、ZnSeがその同じ結晶構造を有して成長せしめられるべき下層結晶構造が露呈される。分子線エピタクシーによるZnSeに対する一般的な成長条件は、Seビームに対するZnビームの圧力比率が1:2(約1:4～2:1が好ましい範囲である)であり、成長

温度が 275°C (約 $250^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ が好ましい範囲である)である。また、一般的な層厚は $2\mu\text{m}$ である。一方、一般的な成長速度は $0.5\mu\text{m/h}$ ($0.4\mu\text{m/h}\sim 2.0\mu\text{m/h}$ が好ましい範囲である)である。遊離基源により形成される原子状のドーパントは、遊離基源と加熱された基層との間にある線上の視経路をふさぐ機械シャッタを開くことによりZnSeに取り込まれる。

【0025】広いバンドギャップを有するII B-VI A族化合物半導体のZnSe(室内温度で $E_g=2.67\text{eV}$)に関する近年の研究において、低抵抗性のp型材料を形成することが主たる関心事となっている。本発明により、ZnSeのpn接合から構成されるエピタキシャル成長構造物を自然位置において形成するための方法とデバイスとが提供される。このことは、効率の良い発光デバイスを作るのに役に立つ。そのようなデバイスは、例えば、可視スペクトルのブルー領域で動作する発光ダイオードやレーザダイオードである。

【0026】本発明によれば、窒素又は酸素は、ZnSeにおける優れたp型ドーパントである。高い正味のアクセプタ濃度(約 $5\times 10^{15}/\text{cm}^3$ よりも大きく、低補償(N_b/N_a は約0.8よりも小さい))を実現することができるのみならず、窒素と酸素とは 375°C までの温度においてZnSe内で安定である。本発明により、ZnSe/GaAsエピタキシー層内に、高い正味の濃度の窒素アクセプタ不純物を取り込む新規な技術が提供される。この技術は、分子線エピタキシャル成長時において窒素の原子ビームをドーピングすることを含む。結果物であるp型のZnSe材料において、正味のアクセプタ濃度が $4.9\times 10^{17}/\text{cm}^3$ あるものまで計測された。これは、分子線エピタキシャル成長により成長せしめられた窒素ドーピングされたZnSeエピタキシー層であって、約0.8以下となる N_b/N_a を有するものについて、これまでに計測された正味のアクセプタ濃度のなかで最高値である。

【0027】図1は、本発明に係る分子線エピタキシー装置を示している。分子線エピタキシー装置10には、基板14が入っている分子線エピタキシー室12が備えられている。分子線エピタキシー室12には、電子銃16と、蛍光面18と、フラックスモニタ20とが備えられている。エフュージョンセル22,24,26,28が、分子線エピタキシー室12内に備えられている。本発明に係るこれらのエフュージョンセル22,24,26,28は、たとえば、Zn、Se、及びZnCl₂用の該セルから構成されている。本発明に係る分子線エピタキシー装置10には、また、遊離基源30が備えられている。遊離基源30は、VA族に属するあらゆる元素又は酸素遊離基を源とすることができる。たとえば、遊離基源30により、窒素遊離基の源が供給される。ここでは、遊離基源30は、バルブ33を通して超純窒素(N₂)源32からの超純窒素(N₂)が供給される。遊離基

源30は、イギリスのオックスフォード州にあるオックスフォード アプライド リサーチ リミテッド(Oxford Applied Research Ltd.)から入手できる。遊離基源30は、遊離基を作り出す他のタイプの源から構成することもできる。たとえば、電子サイクロトロン共鳴(ECR)(これは、たとえばミシガン州プリマス 44780 ヘルム ストリートにあるウェイブマット インコーポレイション(Wavemat, Inc., 44780 Helm Street, Plymouth, Michigan)から入手できる)を利用することも可能である。ガス源に取り付けられたマイクロウェーブ クラッカも遊離基を作り出すために使用可能である。あるいは、DCプラズマ放電室が使用できるかもしれない。さらにまた、他のどのような熱クラッカや分離セル(たとえば、ミネソタ州セントポール、261 イースト 第5番ストリートにあるEPI(EP1, 261 East Fifth Street, St. Paul, Minnesota 55101)から入手できる)でも、それらが適切なものであれば使用できる。

【0028】ZnSe層は、本発明に係る分子線エピタキシー装置内のGaAs基板上で成長せしめられた。これらの層は、Seビームに対するZnビームの圧力比が1:2(一般的な層厚は $2\mu\text{m}$ であり、成長速度は $0.5\mu\text{m/h}$ であった)である状態をもって、基板温度 275°C にて成長せしめられた。ZnSeのp型のドーピングは、従来のエフュージョン源を使用する代わりに、分子エピタキシー装置に組み入れられた遊離基源により果たされた。遊離基源によって、RFプラズマ放電室内で形成された原子状態の窒素(未分離の窒素N₂のより大きなフラックスと共に)のフラックスが供給された。13.5 MHzのRF周波数が使用され、これによってガス状態の超高純度窒素源から窒素原子が形成された。この原子状態にある窒素フラックスのレベルは、RFプラズマ放電の強度を適当に調整することにより制御された。

【0029】遊離基原子ビームを使用してZnSe内に活性化された状態で取り込まれた窒素量は、分子状態にある窒素のそれよりもはるかに多かった。これは、N₂フラックスだけをを用いて成長せしめられたZnSeから記録された10K光ルミネッセンススペクトル(PL)や、(N+N₂)フラックスを用いて成長せしめられたZnSeにおけるそれと比較すれば分かることである。図2に示すように、N₂だけのフラックスを使用して成長せしめられたZnSe層から記録された10K PLスペクトル(この場合には、 $5\times 10^{-7}\text{Torr}$ の分子線エピタキシー室におけるN₂の平衡背圧が維持された)は、ドーピングされていないZnSeヘテロエピタキシー層から記録されたそれと同一である[これについては、パーク氏、ルロー氏、トロファー氏、コヤマ氏、ヨド氏、及びマーター氏によって寄稿された1990年発行の印刷物に記載されている(R. M. Park, C. M. Rouleau, M. B. Troffer, T. Koyama, and T. Yodo,

J. Mater. Res., 5, 475 (1990))]。励起子変化(excitonic regime)において優勢なピークは、それぞれ分割された、自由励起子(E_x)の遷移によるものとドナー拘束励起子(I_2)の遷移によるものである。これらの分割は、ZnSeとGaAsとでは熱膨張係数が一致しないことに起因している。この熱膨張係数の不一致により、ZnSe層は、平面内における2軸引張状態におかれることとなる[これについては、シャザッド氏、オレゴ氏、及びカマック氏によって寄稿された1989年発行の印刷物に記載されている(K. Shazad, D. J. Olego, D. A. Cammack, Phys. Rev. B 39, 13016 (1989))]。従って、このような N_2 の低背分圧においては分子状窒素は、ZnSe表面で全くの不反応状態となる。しかしながら、プラズマ放電が遊離基源内で形成されたとき、図3の10Kスペクトルに示されるように、劇的な情況変化が生じる。ここでも、成長時における分子線エピタクシー室内の N_2 の背分圧は 5×10^{-7} Torrとされ、RFプラズマが放電された。窒素アクセプタ不純物を取り込まれたことに起因して、励起子変化は、分割されたアクセプタ拘束励起子(I_1)の遷移によるものが優勢となっている[これについては、ディーン氏、スチュティアス氏、ニューマーク氏、フィツパトリック氏、及びバルガバ氏によって寄稿された1983年発行の文献に記載されている(P. J. Dean, W. Stutius, G. F. Neumark, B. J. Fitzpatrick, and R. N. Bhargava, Phys. Rev. B 27, 2419 (1983))]。また、全体的なPLスペクトルは、励起子遷移ではなく、ドナーからアクセプタへの遷移(O_1 は、フォノンの存在しない遷移を示す。また、 O_2 の幾つかのLOフォノンレプリカが併せて示されている。)によるものが優勢である。このように、原子状窒素の置換取り込み率は、成長時におけるZnSe表面において分子状窒素のそれよりも遥かに大きい。図3に示されたPLスペクトルが得られたところの試料は、その正味のアクセプタ濃度が $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ であった。

【0030】窒素によりドーピングされたZnSe/GaAs層における正味のアクセプタ濃度($N_A - N_D$)は、キャパシタンス-ボルテージ($C-V$)プロファイリングにより測定された。ZnSeエピタクシー層がGaAs半絶縁体上で成長せしめられたので、ZnSeの表面上における2つのショットキー接点間で平面プロファイリングを行った。その表面接点のパターンは、直径が $7.62 \mu\text{m}$ である一連のCr/Auドットを、それらを取り囲む大きなCr/Au電極から物理的に隔てるようにして構成されている。内側のドット電極と外側の電極との間隔は、 $2.5 \mu\text{m}$ であった。間隔を小さくすることは、低い直列抵抗を維持するために必要である。この接点パターンは、 7.5 \AA のCrを熱蒸着した後 1000 \AA のAuを熱蒸着し、さらに、写真製版技術及び剥離工程を通して形成され

た。すべての測定において、外側の電極は接地され、内部ショットキー接点にバイアスが加えられた。

【0031】この符号の慣例に従うと、多数キャリアタイプは、 $1/C^2$ とVとの関係から得られた傾斜の符号で与えられる。正の傾斜は、その材料がp型であることを示す。正味のアクセプタ濃度($N_A - N_D$)は、Vに対する $1/C^2$ の傾斜に比例する。 $1/C^2$ とVとの関係、及び多量にドーピングされたZnSe層から得られた $N_A - N_D$ と空乏幅分布との関係を夫々図4, 5に示している。図4, 5に示されるように、その材料は、p型であって、正味のアクセプタ濃度は約 $3.4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ である。図5に示されるように、そのドーピング分布は、ゼロバイアス($0.068 \mu\text{m}$)から逆バイアス絶縁破壊が生じるまで($0.126 \mu\text{m}$)、かなり均一である。絶縁破壊は3.8Vで生じた。これは、このレベルすなわち $3.4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ にドーピングされたp型のZnSe材料における電子なだれ降伏と一致している。

【0032】さらに、エピタキシャル成長させたZnSe:N/ZnSe:Clによるpnホモ接合に基いて青色発光ダイオードが作られたという事実により、窒素でドーピングされたZnSe材料の特性がp型であることの証拠が得られた。これらのpn接合におけるn型ZnSe層は、ドーパント元素としてClを使用することで成長せしめられた。Cl原子の源は、分子線エピタクシー装置に組み入れられたZnCl₂エフュージョンセルであった。

【0033】分子線エピタキシャル成長により成長せしめられた数多くのZnSe試料がテストされた。それらの結果は以下の通りである。

(1)非ドーピングZnSe:

Zn-Seビーム相当圧力比率: 1:2

成長温度: 275°C

結果: 低温フォトルミネッセンススペクトルにより、試料はp型ではないことが示された。 $C-V$ 測定により、試料は絶縁されていることが示された。

(2)遊離基源にRF源を用いることなく N_2 を使用してドーピングされたZnSe:

Zn-Seビーム相当圧力比率: 1:2

成長温度: 275°C

RF出力: 0ワット

背圧: 5×10^{-7} Torr

結果: 低温フォトルミネッセンススペクトルにより、試料はp型ではないことが示された。 $C-V$ 測定により、試料は絶縁されていることが示された。

(3)遊離基源にRF源を用いることにより、 N_2 を使用してドーピングされたZnSe:

Zn-Seビーム相当圧力比率: 1:2

成長温度: 275°C

RF出力: 320ワット

背圧: 5×10^{-7} Torr

結果: 低温フォトルミネッセンススペクトルとカレン

トーボルテージ測定とキャパシタンスーボルテージ測定とにより、試料はp型であることが示された。 $N_b/N_A \leq 0.8$ (高ドーピング効率)であり、 $N_A - N_b = 3.4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ であった。

(4)遊離基源にRF源を用いることにより、 O_2 を使用してドーピングされたZnSe:

Zn-Seビーム相当圧力比率: 1:2

成長温度: 275°C

RF出力: 320ワット

背圧: $5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$

結果: 低温フォトルミネッセンススペクトルとカレントーボルテージ測定とキャパシタンスーボルテージ測定とにより、試料はp型であり、 $N_A - N_b = 3.0 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ であることが示された。

【0034】本発明に係る代表的な発光ダイオードの構成を図6に概略図的に示している。図6は、発光ダイオード34を示している。発光ダイオード34は、p型のGaAs基板36を有している。p型のGaAs基板36は、分子線エピタキシャル成長のためのベースを形成している。p型のZnSe窒素ドーピング層38が、p型のGaAs基板36上に堆積せしめられている。p型のZnSe層38は、窒素遊離基源を使用する本発明に従って堆積せしめられている。n型のZnSe塩素ドーピング層40は、p型のZnSe層38上に堆積せしめられている。n型ZnSeキャップ42は、n型のZnSe層40上に堆積せしめられている。層38, 40, 42の堆積は、分子線エピタキシャル成長によりなされる。オーム性接点44, 46は、n型ZnSeキャップ42とp型のGaAs基板36とのそれぞれに対する電気接点を形成している。

【0035】本発明の好ましい一実施例においては、p型ZnSe層38の厚さは $2 \mu\text{m}$ であり、正味のアクセプタ濃度は $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ である。n型のZnSe層40は $0.5 \mu\text{m}$ であり、正味のドナー濃度は $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ である。n型ZnSeキャップ42の厚さは、 500 \AA であり、正味のドナー濃度は $5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ である。

【0036】図6は、p型ZnSe層がp型のGaAs基板上に最初に成長せしめられている状態を示している。このタイプの「埋込p型層」構成により、p型ZnSeに対するオーム性接点の形成に関係するところの目下の大問題点は回避されている[これについては、ハーセ氏、チャン氏、デプユイト氏、及びポッツ氏によって寄稿された1990年発行の“ジャーナル アプライド フィジクス”に記載されている(M. A. Haase, H. Cheng, J. M. DePuydt, and J. E. Potts, J. Appl. Phys., 67, 448 (1990))]。しかしながら、このデバイスは、大きな正孔バリアがp+型GaAs-p型ZnSeヘテロ境界面に存するという欠点を有する[これについては、カッセル氏、アバッド氏、ガーランド氏、ラッカー氏、ポッツ氏、ハーセ氏、及びチャン氏によって寄稿された1990年発行の“アプライド フ

ィジクス”に記載されている(L. Kassel, H. Abad, J. W. Garland, P. M. Raccach, J. E. Potts, M. A. Haase, H. Cheng, Appl. Phys. Lett., 56, 42 (1990))。このタイプのデバイスにおいては、p型GaAs/p型ZnSeヘテロ境界面を通過する正孔注入は、電子なだれ降伏によってのみ実現される。従って、ZnSeのpn接合に関連したエレクトロルミネッセンスを観察するためには、大きなターンオン電圧が要求される。

10 【0037】発光ダイオードの製造は、従来の写真製版技術を用いて行われた。このとき、デバイスの絶縁は、湿式化学的エッチングによって直径 $400 \mu\text{m}$ のメサ(頂部が水平なテーブル形状をしているもの)を形成することで達成された。上部電極の金属処理は、リング状になされ、真空蒸着と剥離によってパターン化された。超音波ゴールドボール結合を使用してデバイスに接点が形成され、エレクトロルミネッセンス特徴が測定された。

20 【0038】図6に示された発光ダイオード34に対して77 Kで記録された代表的なエレクトロルミネッセンススペクトルが、図7に示されている。図7に示されたスペクトルに対しては、デバイスの稼動ボルテージは13.5 Vであり、稼動電流は40 mAであった。図7に示されるように、その可視エレクトロルミネッセンスはブルー発光によるものが優勢である。そのスペクトルは、多数の分解線、主として447.7 nm、459.6 nm、そして464.7 nmのところに位置する分解線から構成されている。そのスペクトルにおける2つのエネルギー最高点は、エネルギーにおいて、アキモト等によって報告されたような窒素イオン封入工程、及びアニーリング工程を経て作られた青色発光ダイオード[これについては、アキモト氏、ミヤジマ氏、及びモリ氏によって寄稿された1989年発行の“ジャパンジャーナル アプライド フィジクス”に記載されている(K. Akimoto, T. Miyajima, and Y. Mori, Jpn. J. Appl. Phys., 28, L528 (1989))]から77 Kにおいて観察されたエレクトロルミネッセンスの最大値とほぼ一致している。844 nmの波長を有する赤外線放射もまた(ブルー光線の放射と共に)これらのデバイスから記録された。その赤外線放射は、ヘテロ接合における電子なだれ降伏において、電子がp型のGaAs材料内に取り込まれた結果生じたものである(図7には示されていない)。

40 【0039】図6に示されたデバイスから室温で記録されたエレクトロルミネッセンススペクトルの可視領域のみを図8に示している。この図に示されるように、可視スペクトルのブルー領域において優勢な発光が観察されている。その最大強度は、波長465 nmにおいて生じている。図8に示された特定スペクトルを発生させるのに必要とされた電圧と電流は、夫々22 Vと20 mAであった。

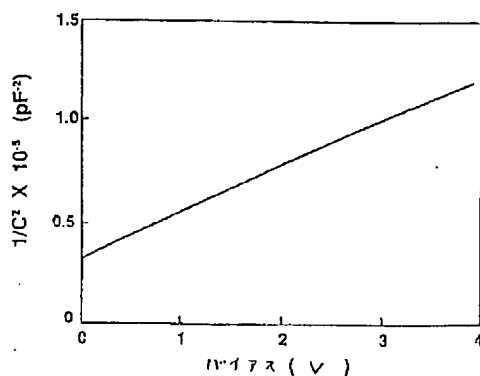
【0040】図9は、本発明に従って作られた発光ダイオード48を示している。この発光ダイオード48は、図6の発光ダイオード34と同様に動作するpオンn素子である。発光ダイオード48は、n+GaAs基板と、n型のZnSe層52と、p型のZnSe層54とから構成されている。各接点56,58により、夫々、p型のZnSe層54と、n+GaAs基板50とに電気接点を提供されている。p型のZnSe層54は、本発明に従って、分子線エピタキシャル成長、及びVA族に属する遊離基源を使用することにより堆積されている。図9に示した本実施例に係るダイオード48のn型ZnSe層52は、約 $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ の正味のドナー濃度と、約 $2.0 \mu\text{m}$ の厚さを有する。また、p型のZnSe層54は、約 $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ の正味のアクセプタ濃度と、 $0.5 \mu\text{m}$ の厚を有する。

【0041】本発明によって、遊離基源を使用して、p型電導性のIIB-VIA族半導体薄膜を作る方法とデバイスが提供される。本発明を利用して、IIB-VIA族に属するn型半導体薄膜を作ることにもまた可能である。そして、その結果形成されたIIB-VIA族半導体薄膜は、レーザーダイオードやトランジスタと同様に発光ダイオードや光検知デバイス等のpn接合デバイスに使用することができるかも知れない。本発明を利用すれば、遊離基源は分子線エピタキシー室に案内され、これによって分子線エピタキシャル成長時にドーパントがIIB-VIA族半導体に加えられる。その遊離基源は、窒素、りん、ひ素、又はアンチモンであってよい。酸素もまた適切な遊離基源として使用することができる。本発明は、ZnSeを窒素ドーピング、又は酸素ドーピングするのに使用される。本発明によれば、p型の3成分IIB-VIA族半導体には、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ 、 $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Tex}$ 、 $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Sx}$ 、 $\text{ZnS}_{1-x}\text{Tex}$ 、及び $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ が含まれる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例に係る分子線エピタキシー室の説明図である。

【図4】



*【図2】 PL強度とエネルギーとの関係を示すグラフである。

【図3】 PL強度とエネルギーとの関係を示すグラフである。

【図4】 $1/C^2$ とバイアス電圧との関係を示すグラフである。

【図5】 アクセプタ純濃度と空乏幅との関係を示すグラフである。

【図6】 本発明の第1実施例に係る発光ダイオードの説明図である。

【図7】 EL強度と77Kにおける波長との関係を示すグラフである。

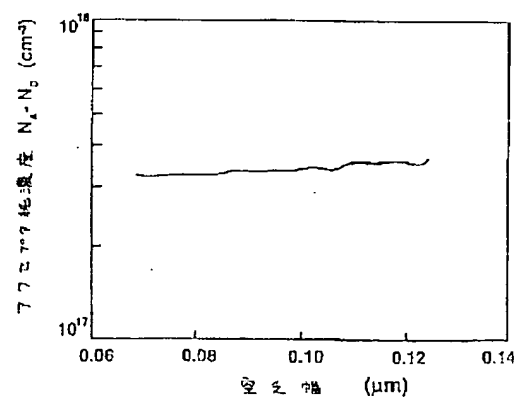
【図8】 EL強度と室内温度における波長との関係を示すグラフである。

【図9】 本発明の第2実施例に係る発光ダイオードの説明図である。

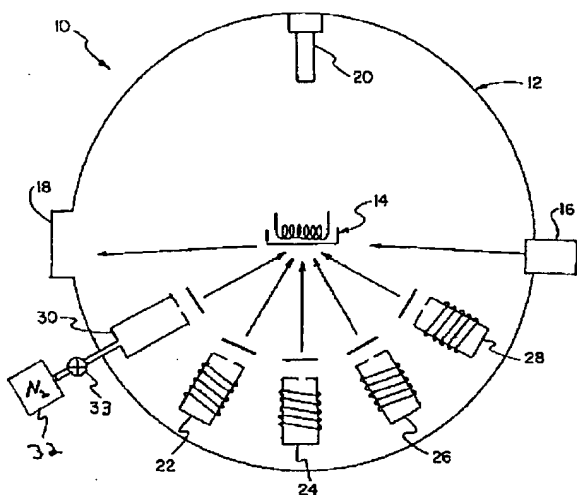
【符号の説明】

10 分子線エピタキシー装置	12 分子線エピタキシー室
14 GaAs基層	16 電子銃
18 蛍光面	20 フラックスモニタ
22, 24, 26, 28 エフュージョンセル	
30 遊離基源	32 N ₂ 源
33 バルブ	34 発光ダイオード
36 GaAs基層ドーピング層	38 ZnSe窒素ドーピング層
40 ZnSe塩素ドーピング層	42 ZnSeキャップ
44, 46 接点	48 発光ダイオード
50 GaAs基層	52 n型ZnSe層
54 p型ZnSe層	56, 58 接点

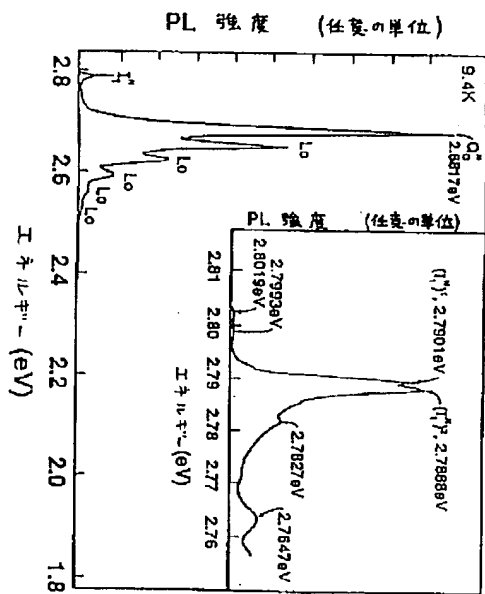
【図5】



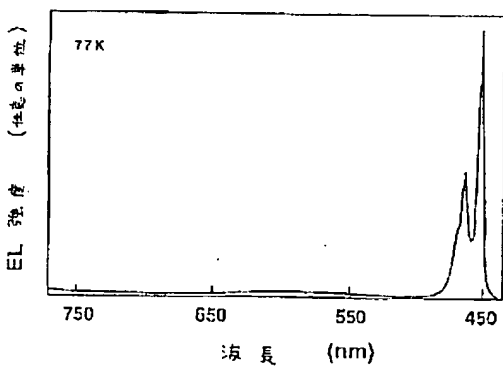
【図1】



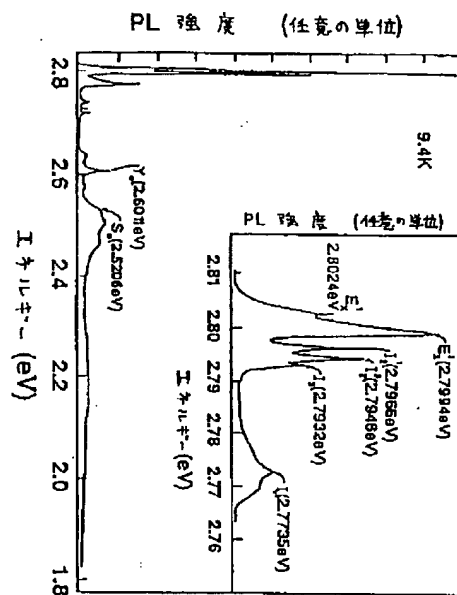
【図3】



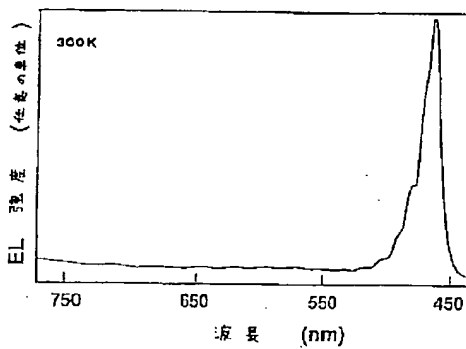
【図7】



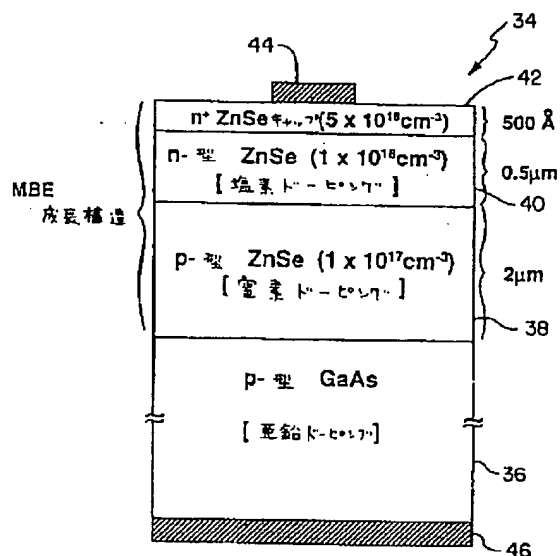
【図2】



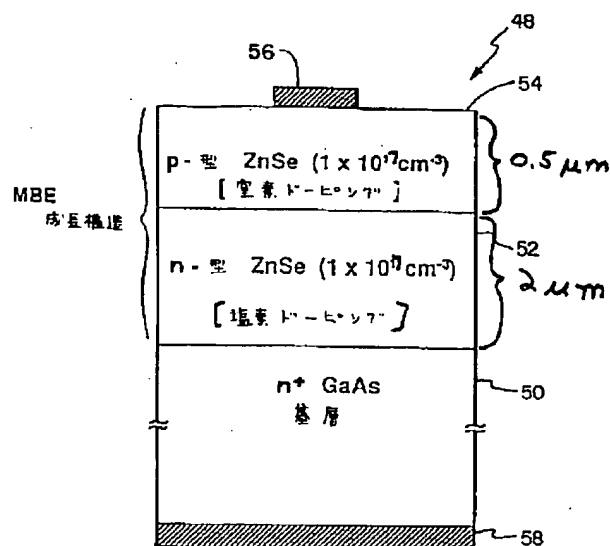
【図8】



【図6】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 ロバート・エム・パーク
アメリカ合衆国32607フロリダ州ゲインズビル、サウスウエスト・セブンティーフifth・ストリート25番 アパートメント12ピー

(72)発明者 ジェイムズ・エム・デピュイット
アメリカ合衆国55104ミネソタ州セント・ポール、アッシュランド・アベニュー1918番

(72)発明者 フワ・チェン
アメリカ合衆国55125ミネソタ州ウッドベリー、ナイトン・ロード9405番

(72)発明者 マイケル・エイ・ハース
アメリカ合衆国55125ミネソタ州ウッドベリー、サマー・ウィンド・アルコーブ8666番

(56)参考文献 特開 昭61-117199 (J P, A)
特開 昭62-165940 (J P, A)
特開 昭63-303889 (J P, A)
特開 昭63-303899 (J P, A)
特開 昭63-288088 (J P, A)
特開 平1-248610 (J P, A)
特開 平2-56975 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)

H01L 21/203, 21/363, 33/00